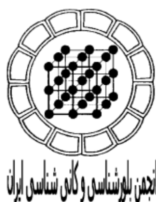
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارهٔ سوم، پاییز ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۵۹۱ تا ۶۰۲



سنتز و بررسی ویژگی‌های خواص ساختاری، نوری و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3

مائده سعیدی، محمد ابراهیم قاضی*، مرتضی ایزدی فرد

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۳۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱/۲۸)

چکیده: در این پژوهش، نمونه‌های پودری ZnO، α-Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 با نسبت وزنی ZnO به Fe_2O_3 برابر با (۰/۵: ۱)، (۱:۱) و (۱:۲) به روش گرمابی تهیه و سپس ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی آنها بررسی شد. نتایج بررسی الگوهای پراش پرتو (XRD) نمونه‌ها تشکیل ساختار ششگوشی اکسید روی و اکسید آهن را تائید کردند. بررسی طیف جذبی نمونه‌های سنتز شده نشان داد که نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 جذب را در ناحیه مرئی افزایش داده و از این رو مقدار گاف نواری آن نسبت به اکسید روی کاهش و نسبت به اکسید آهن افزایش می یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نشان دادند که نانوذرات کروی Fe_2O_3 روی سطح نانوورقه‌های ZnO قرار گرفته‌اند. نتایج مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نشان دادند که ZnO خالص دارای ویژگی غالب دیامغناطیسی و α-Fe_2O_3 دارای ویژگی‌های فرومغناطیس نرم هستند و در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، با افزایش غلظت Fe_2O_3 مقدار مغناطش افزایش می‌یابد. به‌طور کلی نتایج این تحلیل‌ها نشان دادند که اندازه ذرات، ویژگی‌های نوری و ویژگی‌های مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 به شدت به غلظت α–Fe_2O_3 بستگی دارند.

واژه‌های کلیدی: *روش گرمابی؛ نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3؛ ویژگی‌های مغناطیسی؛ ویژگی‌های نوری؛ ویژگی‌های ساختاری.*

مقدمه

طراحی و سنتز مواد کامپوزیتی در مقیاس نانو، با استفاده ترکیب‌هایی از فلزها، اکسیدهای فلزی، کالکوژنیدها و دگرشکل‌های کربن برای کاربرد در زمینه‌های مختلف توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در میان اکسیدهای فلزی، نیم‌رساناهایی چون اکسید روی (ZnO) با توجه به ویژگی‌های نوری، الکترونیکی و پیزوالکتریکی بی‌مانند، موضوع پژوهش‌های فراوانی بوده اند [۱]. اکسید روی به دلیل داشتن گاف نواری مستقیم و پهن (حدود ۳/۳۷ eV در دمای اتاق)، انرژی بستگی اکسیتونی بالا (۶۰ meV)، ساختار غیرمتقارن مرکزی و سهولت سنتز به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد نیم‌رسانای گروه ترکیب‌های II-VI در پژوهش‌های علمی و کاربردهای فناوری شناخته شده‌است[۲]. گاف نواری پهن و انرژی اکسیتونی بالای ZnO باعث شده است که این ماده در صنایع الکترونیکی و اپتوالکترونیکی کاربرد فراوانی داشته باشد. اکسید روی به دلیل عیوب ذاتی ناشی از وجود تهی‌جای اکسیژن و Zn درون‌شبکه‌ای، نیم‌رسانای نوع n است[۳]. این نیم‌رسانا پایداری شیمیایی و گرمایی بالا دارد که آن را به یک ماده جذاب برای کاربردهای گسترده‌ای چون سلول‌های خورشیدی، باتری، ابر-خازن‌ها، فوتوکاتالیزور، زیست پزشکی، حسگرهای زیستی، پیزوالکتریک و اپتوالکترونیک در قالب بلور حجیم، لایه نازک و نانوساختار تبدیل کرده است [۲]. ZnO در سه فاز ورتزیت (B4)، بلند روی و سنگ نمکی (NaCl) متبلور می‌شود که در فشار و دمای محیط، دارای ساختار ورتزیت است. ساختار ورتزیت شبکه ششگوشی از گروه فضایی $P6_3mc$ است و با دو زیرشبکه متصل به هم Zn^{2+} و O^{2-} مشخص می‌شود، به‌طوری

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، نمابر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mghazi@shahroodut.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]

ZnO که هر یون Zn با یک چاروجهی از یون‌های O در برگرفته شده و عکس این موضوع نیز برقرار است [۴]. در بسیاری از وسایل الکترونیکی و اپتیکی چون فوتوکاتالیزورها، دیودهای نورگسیل، آشکارسازهای UV و لیزرهای نوری استفاده شده است؛ با این‌حال بازترکیب الکترون – حفره در آن سریع است و به دلیل گاف نواری پهن، در گستره تابش نور مرئی عملکرد ضعیفی دارد. برای نمونه می‌توان عملکرد فوتوکاتالیزوری، فوتوالکتروشیمیایی و دیودهای نوری اکسید روی در گستره طول موج فرابنفش اشاره کرد [۵-۷]. افزون بر این، جداسازی فوتوکاتالیزور از سامانه‌های مورد تصفیه کاربرد گسترده آن را نیز محدود می‌سازد. ترکیب اکسید روی با نیم‌رساناهای دیگر (تشکیل کامپوزیت) از روش‌های بهبود یا تغییر ویژگی‌های فیزیکی (چون تغییر ویژگی‌های نوری، تغییر ویژگی‌های الکتریکی و ایجاد ویژگی مغناطیسی) بشمار می‌آید. پژوهش‌ها نشان داده‌است که از میان نیم‌رساناهای مختلف، اکسید آهن (Fe_2O_3) به دلیل ویژگی‌های برجسته و کاربردی گزینه مناسبی برای این منظور است [۵، ۸، ۹]. اکسید آهن (Fe_2O_3) در مقیاس نانو از جمله مواد مغناطیسی اکسید فلزهای واسط است که به دلیل غیرسمی بودن، کم‌هزینه بودن، فراوانی، پایداری گرمایی و شیمیایی در دمای محیط و سازگاری با محیطزیست توجه جامعه علمی را به خود جلب کرده‌است. این نانوذرات بسته به تناسب عنصری ممکن است در فازهای بلوری متفاوتی باشند که اغلب نانوذرات اکسید آهن مورد بررسی Fe_3O_4، α-Fe_2O_3 و γ-Fe_2O_3 هستند و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به اندازه، ریختار سطحی و ساختار آن‌ها بستگی دارد. این ترکیب‌ها اغلب به رنگ‌های قرمزتیره، قهوه‌ای و مشکی هستند و در زمینه‌های بسیاری چون ساخت رنگدانه‌ها، کاتالیزورها، حسگرها، دستگاه‌های مغناطیسی و زیست پزشکی استفاده می‌شوند [۱۰]. در میان ترکیب‌های اکسید آهن، فاز هماتیت (α-Fe_2O_3) از نظر ترمودینامیکی تا دمای ۱۴۵۷ °C و همچنین از نظر شیمیایی در مقادیر pH بالا پایدار بوده و بنابراین پایدارترین فاز از اکسیدهای آهن است [۱۱]. متداول‌ترین راه‌های تولید نانوذرات هماتیت، رسوب شیمیایی، سنتز گرمابی و فرآیند سل-ژل هستند. این نانوذرات را می‌توان با تکلیس ترکیب نانوذرات اکسید آهن در دمای میانی (حدود ۵۰۰°C) به دست آورد [۱۲]. این نیم‌رسانای اکسید فلزی به طور ذاتی از نوع n، دارای ضریب شکست بالا و گاف نواری به نسبت کوچک (حدود ۱/۹ تا ۲/۲ eV) است که توانایی جذب نور در ناحیه مرئی (حدود لبه جذب ۶۰۰nm) را دارد[۱۳]. هماتیت می‌تواند رفتار فرومغناطیس یا ابرپارامغناطیس را در دمای اتاق از خود نشان دهد [۵]. به طور کلی، ترکیب کردن ZnO با نیم‌رساناهایی با گاف نواری متفاوت از جمله Fe_2O_3 مزایایی چون تشکیل پیوندگاه نامتجانس n-n، کاهش امکان تشکیل تهی‌جای اکسیژن در شبکه، کاهش بازترکیب الکترون – حفره و همچنین کاهش گاف نواری دارد که فعالیت و گستره جذب نوری را افزایش می‌دهد [۱۴-۱۸]. افزون بر آن، ترکیب نانو-ساختارهایی چون اکسید روی با مواد مغناطیسی و تولید نانوذرات کامپوزیتی مغناطیسی به بازیافت آن‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی کمک می‌کند. این ترکیب منجر به نسل جدیدی از فوتوکاتالیزورها می‌شود که به عنوان فوتوکاتالیزور جداپذیر شناخته می‌شوند [۱۹]. نانوکامپوزیت-های ZnO/Fe_2O_3 تهیه شده با روش‌های مختلفی از جمله هم رسوبی [۲۰]، گرمابی [۱۸] و سل-ژل [۲۱] برای کاربردهای گوناگون از چون فوتوکاتالیزورها، حسگرهای گازی، فوتوالکتروشیمیایی، دستگاه تبدیل انرژی، سلول‌های خورشیدی، مواد مغناطیسی و زیست پزشکی بررسی شده اند [۲۲].

بیشتر پژوهش‌های انجام شده در مورد این کامپوزیت سنتز آن به‌منظور استفاده به‌عنوان فوتوکاتالیزور [۳، ۷، ۲۳، ۲۴] و یا کاربرد آن در تصفیه آب [۲۵] بوده است. در همه این موارد، غلظت اکسید آهن در کامپوزیت پایین بوده و برای غلظت‌های بالا گزارشی منتشر نشده است.

در این پژوهش، از اتصال ناهمگون اکسید روی با اکسید آهن به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی نسبت به نانوساختار اکسید روی خالص استفاده شد. در این جا با سنتز نانوکامپوزیت‌ها با نسبت‌های وزنی مختلف، ویژگی‌های فیزیکی آنها به ویژه ویژگی‌های نوری و مغناطیسی بررسی گردید. از این رو، در این پژوهش افزون بر بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها، مقایسه نتایج با اکسید روی خالص و اکسید آهن خالص انجام شده است. در این جا نمونه‌های ZnO، α-Fe_2O_3 و نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 با سه نسبت ترکیب وزنی متفاوت Fe_2O_3 به روش گرمابی تهیه و سپس ویژگی‌های ساختاری، ریختاری، نوری و مغناطیسی آنها بررسی شد.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]

بخش آزمایشگاهی

سنتز ZnO , Fe_2O_3 , ZnO/Fe_2O_3

سنتز گرمابی روش بی‌مانندی برای بلوری کردن مواد از محلول‌های آبی با دمای بالا در فشار بخار بالاست. در اصل در این روش، یک ماده نامحلول (ناهمگن) در دمای محیط را می‌توان در دما و فشار بالا (دماهای بیش از $^{\circ}C$ ۱۰۰ و فشار بالای یک اتمسفر) حل کرده و بازمتبلور کرد. رشد بلور در دستگاهی شامل یک مخزن فشار از جنس فولاد به نام اتوکلاو که درون آن یک ظرف تفلونی قرار می‌گیرد، انجام می‌شود.

برای تهیه نمونه پودری اکسید آهن نخست، ۳ گرم نیترات آهن نه آبه در ۴۰ml آب یون‌زدایی شده با همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط هم خورد و محلول ۰/۱ مولار تهیه شد. سپس ۱ گرم هیدروکسید سدیم در ۳۰ml آب یون-زدایی شده به مدت ۲۰ دقیقه همزده شد. از آن، پس محلول هیدروکسید سدیم ۰/۸ مولار با قطره چکان به آرامی به محلول نیترات آهن نه آبه اضافه و مرتب هم زده شد تا pH آن به حدود ۷ برسد. محلول تهیه شده به اتوکلاو با روکش تفلون منتقل شد و برای ۵ ساعت درون کوره محفظه‌ای با دمای $^{\circ}C$ ۱۲۰ قرار گرفت. سپس اتوکلاو در دمای محیط سرد و به‌منظور خروج نمک و دیگر ناخالصی‌ها، چند بار با آب یون-زدایی شده و اتانول شستشو و در دمای اتاق خشک شد. سرانجام رسوب بدست آمده در دمای $^{\circ}C$ ۵۰۰ به مدت ۳ ساعت در کوره لوله‌ای بازپخت گردید [۲۲].

برای تهیه نمونه پودری ZnO، نخست مقدار مشخصی استات روی دو آبه در آب یون‌زدایی شده به مدت ۲۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت پراکنده شد و محلول ۰/۳ مولار استات روی دوآبه آماده گردید. سپس اوره به مقدار کافی برای تنظیم pH (حدود ۷) به این محلول اضافه و با همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط همزده شد. محلول شفاف به دست آمده در اتوکلاو با روکش تفلون ریخته شد. اتوکلاو به مدت ۵ ساعت درون کوره محفظه‌ای با دمای $^{\circ}C$ ۱۲۰ قرار گرفت. سپس اتوکلاو در دمای محیط سرد و به‌منظور خروج نمک و دیگر ناخالصی‌ها چند بار با آب یون‌زدایی شده و اتانول شستشو و در دمای اتاق خشک شد. سرانجام رسوب بدست آمده در دمای $^{\circ}C$ ۵۰۰ به مدت ۳ ساعت در کوره لوله‌ای بازپخت گردید [۲۶].

برای تهیه نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 با نسبت وزنی (۰/۵: ۱)، (۱:۱) و (۱:۲)، نانوذرات ZnO (بازپخت نشده) و نیترات آهن ۹ آبه در ۴۰ml آب به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند و مراحل بیان شده تکرار شد. به‌منظور تهیه نمونه نانوکامپوزیت با نسبت ترکیب یکسان (۱:۱)، مقدار ۱ گرم پودر ZnO بازپخت نشده و ۱ گرم پودر نیترات آهن ۹ آبه در ۴۰ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت و شرایط سنتز تکرار شد. سرانجام رسوب به دست آمده به مدت ۳ ساعت در کوره لوله‌ای با دمای $^{\circ}C$ ۵۰۰ بازپخت گردید. با توجه به نسبت‌های وزنی، نمونه‌های نانوکامپوزیت تهیه شده به ترتیب (۰/۵: ۱)ZF، (۱:۱)ZF و (۱:۲)ZF نامگذاری شدند.

روش‌های مشخصه‌یابی

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های پودری سنتز شده به روش گرمابی، الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) آن‌ها با پاش سنج مدل X'Pert Pro با پرتوی Cu-kα با طول موج Å ۱/۵۴۰۴ در گستره زاویه‌ای ^{o}۸۰ - ^{o}۱۰ =2θ با اندازه گام ^{o}۰/۵ و زمان روبش 1s در دمای اتاق ثبت گردید. به منظور بررسی ریختار نمونه‌ها، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) نمونه‌های پودری با دستگاه مدل Sigma 300- HV تهیه شد. برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، طیف جذب آن‌ها با طیف‌سنج مدل Shimadzo ۱۸۰۰ در ناحیه مرئی- فرابنفش و طیف‌های نورتابی (PL) با طیف سنج فلوئورسانس Shimadzo RF ۶۰۰۰ ثبت شدند. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها نیز با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد.

بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

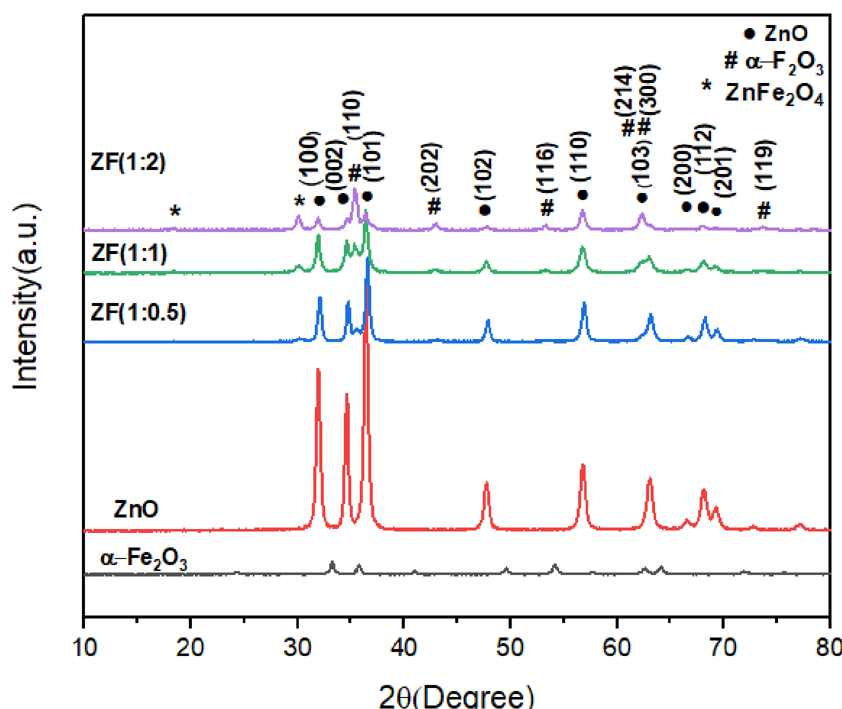
الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های نانوکامپوزیت با نسبت‌های وزنی (۱/۵:۰)ZF، (۱:۱)ZF، (۱:۲)ZF و همچنین نانوذرات ZnO و Fe_2O_3 خالص سنتز شده به روش گرمابی در شکل ۱ نشان داده‌است. در این الگوها، قله‌های پراش از صفحه‌های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱) مطابق با کارت استاندارد شماره ۰۷۵-۰۵۷۶-۰۱ تشکیل ساختار ورتزیت ZnO با ثابت شبکه Å ۳/۲۴۲۷ =a=b و Å ۵/۱۹۴۸ =c و همچنین قله‌های پراش از صفحه‌های (۱۱۰)، (۲۰۲)، (۱۱۶)، (۲۱۴)، (۳۰۰) و (۱۱۹) مطابق

با کارت استاندارد شماره ۰۴۶۹-۰۷۲-۰۱ تشکیل ساختار ششگوشی Fe_2O_3 در فاز هماتیت با ثابت شبکه a=b=۵/۰۳۸۰ Å و c=۱۳/۷۷۲۰ Å را تائید می‌کنند [۲۸،۲۷]. در الگوهای پراش نانوکامپوزیت‌ها، افزون بر قله‌های ساختارهای ورتزیت ZnO و شش گوشی هماتیت، دو قله پراشی ضعیف در زوایای حدود °۱۸/۲ و °۲۸/۹ =θ۲ آشکار شدند که مربوط به تشکیل فاز ناخالصی فریت روی ($ZnFe_2O_4$) مطابق با کارت استاندارد شماره ۱۱۰۸-۰۰۱-۰۰ هستند. مقایسه الگوی XRD نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Fe_2O_3 بلورینگی ZnO کاهش و بلورینگی Fe_2O_3، به دلیل رشد بلورک‌ها و افزایش تبلور افزایش می‌یابد.

با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه۱) و با رسم منحنی $\beta\cos\theta$ نسبت به $4\sin\theta$ و برازش خطی نقاط به دست آمده، می‌توان اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش میکروسکوپی (ε) ناشی از جابجایی یاخته یکه شبکه بلوری نمونه‌های سنتز شده را برآورد کرد [۱۴]:

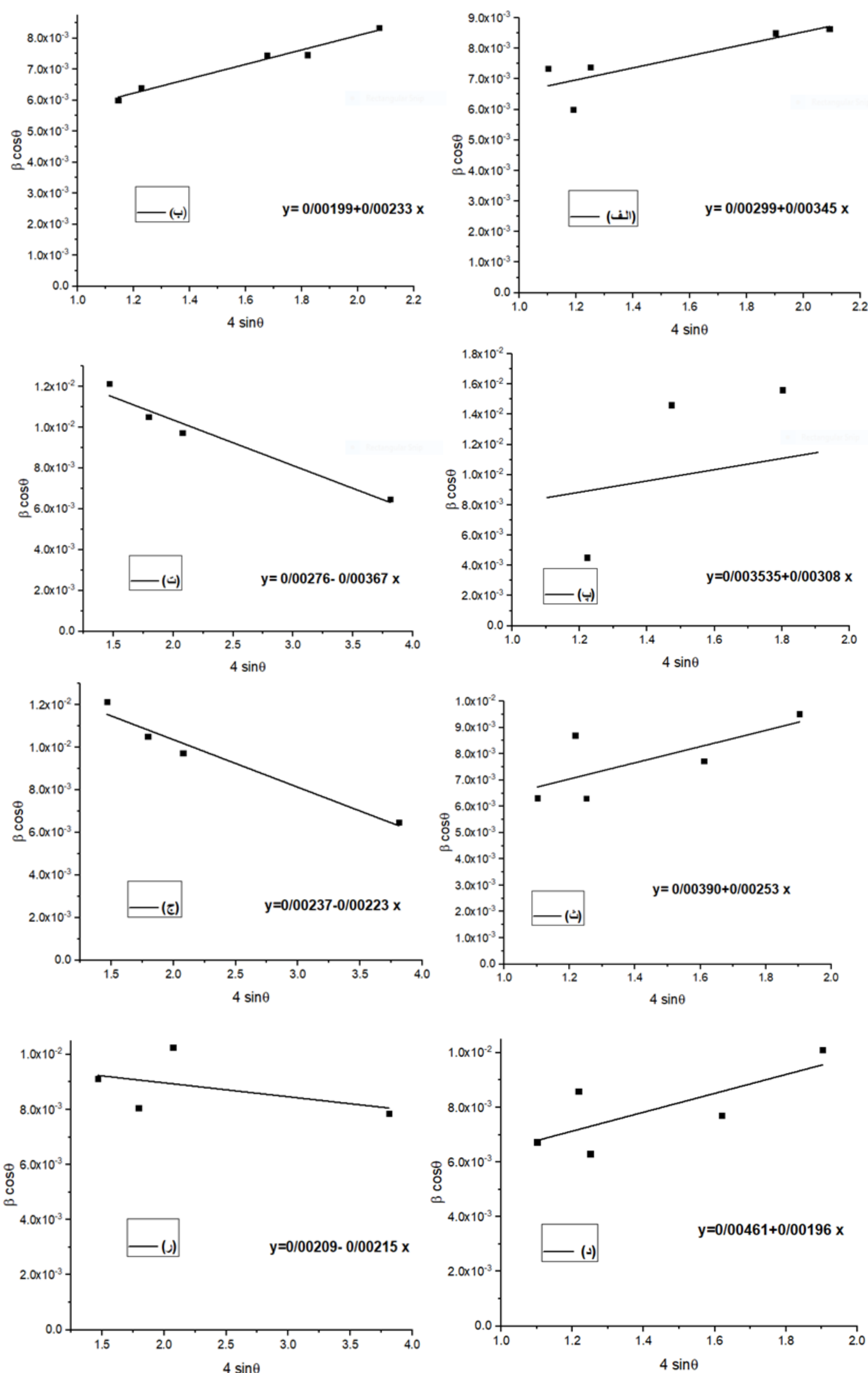
$$\beta\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (1)$$

که در این رابطه، K برابر با ۰/۹، λ طول موج پرتو ایکس برابر با ۱/۵۴۰۵۶ Å ، β پهنای قله پراش در نیم ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش است. نمودارهای ویلیامسون- هال در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. برای رسم این نمودارها از چهار قله پراش از صفحه‌های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۲۲۱) مربوط به نمونه ZnO و سه قله پراش از صفحه‌های (۱۰۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) مربوط به نمونه Fe_2O_3 استفاده شد. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورک‌ها و نیز کرنش میکروسکوپی شبکه در جدول۱ گزارش شده اند. گفتنی است که کرنش مثبت و منفی به‌ترتیب بیانگر انبساط و انقباض شبکه بلوری هستند. با افزایش غلظت اکسید آهن در نانوکامپوزیت‌ها اندازه متوسط بلورک‌های ZnO کاهش و اندازه متوسط بلورک‌های $\alpha-Fe_2O_3$ افزایش می‌یابد که این امر با تغییرات کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده همخوانی دارد. کاهش کرنش شبکه بلوری را می‌توان به عواملی از جمله کاهش نقص‌های بلوری چون دررفتگی‌ها و مرزدانه‌ها نسبت داد. کرنش‌های میکروسکوپی بدست آمده از منحنی‌های ویلیامسون-هال برای هر سه نانوکامپوزیت با نسبت‌های متفاوت منفی است، که بیانگر تراکمی بودن نوع کرنش در ساختار بلوری ZnO است. نمونه $\alpha-Fe_2O_3$ بزرگترین اندازه بلورک را در مقایسه با نمونه‌های دیگر دارد.



شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های α-Fe_2O_3، ZnO و نانوکامپوزیت‌های ZF(۱ :۰/۵)، ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲).

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]



شکل ۲ نمودارهای ویلیامسون-هال رسم شده برای نمونه‌های (الف)ZnO خالص، (ب) α-Fe_2O_3 خالص، (پ) و (ت) نانوکامپوزیت‌های (۰٫۵:۱)ZF، (ث) و (ج) (۱:۱)ZF، (چ) و (ح)(۱:۲)ZF.

جدول ۱ داده‌های به دست آمده از طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های α-Fe_2O_3، ZnO و کامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3.

نمونه		اندازه متوسط بلورک (nm)	کرنش ($\times10^{-3}$)
ZnO		۴۳/6(8)	۰/۸۶۲(8)
ZF(۱ :۰/۵)	ZnO	۴۱/۳(4)	۰/۷۷۰(8)
	$\alpha-Fe_2O_3$	۵۰/2(3)	-۰/۹۱۷(9)
ZF(۱:۱)	ZnO	۳۵/۵ (4)	۰/۶۳۲(3)
	$\alpha-Fe_2O_3$	۵۸/6 (5)	-۰/۵۵۷(5)
ZF(۱:۲)	ZnO	۳۰/0 (2)	۰/۴۹۰(5)
	$\alpha-Fe_2O_3$	۶۶/3(6)	-۰/۵۳۷(2)
$\alpha-Fe_2O_3$		۶۹/6(7)	۰/۵۸۲(5)

ریختار نمونه‌ها

تصاویر FESEM از سطح نمونه‌های پودری در دو مقیاس nm ۲۰۰ و m ۱µ در شکل ۳ آورده شده است. دیده می‌شود که ریختار ZnO شامل نانوورقه‌های با ضخامت متوسط حدود ۲۶ نانومتر (شکل ۳ الف) و ریختار Fe_2O_3 شامل ذرات تقریباً کروی با قطر متوسط حدود ۴۰ نانومتر (شکل ۳ خ) بوده که دارای بیشترین اندازه دانه در مقایسه با نمونه‌های دیگر است. شکل‌های ۳ پ، ج و چ به ترتیب تصاویر نانوکامپوزیت‌های ZF(۰:۱/۵)، ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲) را نشان می‌دهند که گویای قرارگیری نانوذرات تقریباً کروی $\alpha-Fe_2O_3$ بر سطح نانوورقه‌های ZnO هستند. هر چه نسبت $\alpha-Fe_2O_3$ در نمونه‌های نانوکامپوزیت بیشتر شود، متوسط اندازه دانه در مقایسه با نانوورقه‌های ZnO خالص افزایش می‌یابد، به طوری که در نمونه ZF (۱:۲)، اندازه متوسط دانه حدود ۳۸ نانومتر است. در واقع با افزایش نسبت اکسید آهن، انباشت نانوذرات شبه کروی روی سطح نانو ورقه‌ها افزایش می‌یابد [۱۷].

ویژگی‌های نوری

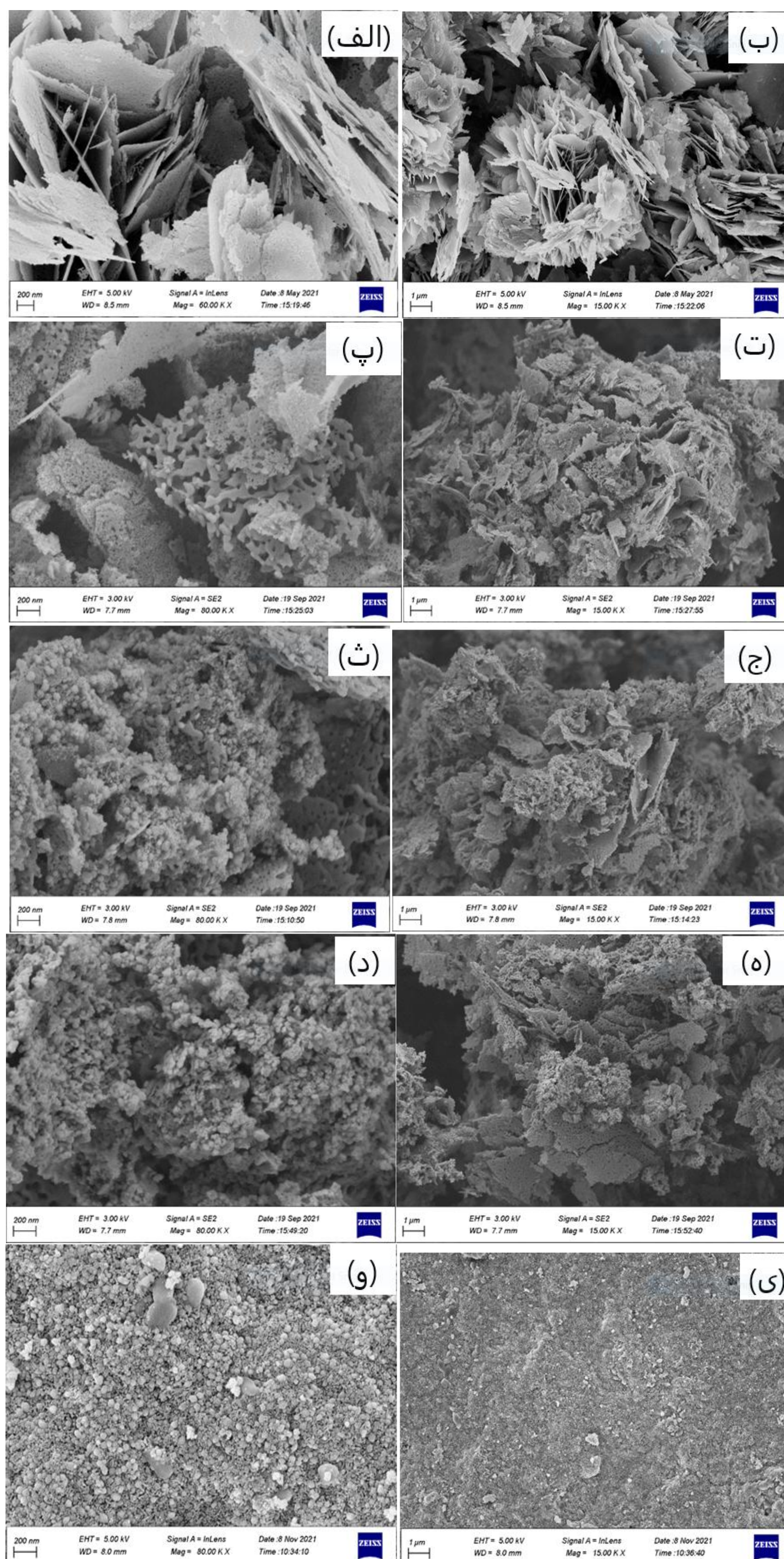
شکل ۴ طیف‌های جذب (A) نمونه‌های ZnO، $\alpha-Fe_2O_3$ خالص و همچنین نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 سنتز شده با نسبت‌های وزنی مختلف $\alpha-Fe_2O_3$ را در دمای اتاق نشان می‌دهد. لبه جذب در نمونه ZnO خالص حدود ۴۰۰ نانومتر و در نمونه $\alpha-Fe_2O_3$ حدود ۶۶۰ نانومتر است که نشان می‌دهد که نمونه‌ها قادر به جذب نور مرئی هستند. در این شکل دیده می‌شود که نمونه‌ها پس از ترکیب و تشکیل نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 جذب نوری بیشتری در مقایسه با نمونه اکسید روی خالص دارند و لبه‌های جذب به سمت طول موج‌های بزرگتر منتقل شده‌اند. این جابجایی قرمز با افزایش مقدار $\alpha-Fe_2O_3$ افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که حضور فاز اکسید آهن و تشکیل نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 به‌طور موثر لبه جذب را در ناحیه مرئی گسترش می‌دهد. این نتیجه با دیگر گزارش‌ها همخوانی خوبی دارد [۲۳،۱۸].

براساس داده‌های جذب (A)، نمودارهای $(Ah\nu)^2$ نسبت به انرژی فوتون (hν) برای نمونه‌ها رسم شد (شکل ۵) و برای تعیین گاف انرژی نمونه‌ها (Eg)، از رابطه تاوک استفاده شد.

$$(Ah\nu)^m = K(h\nu - E_g) \quad (۲)$$

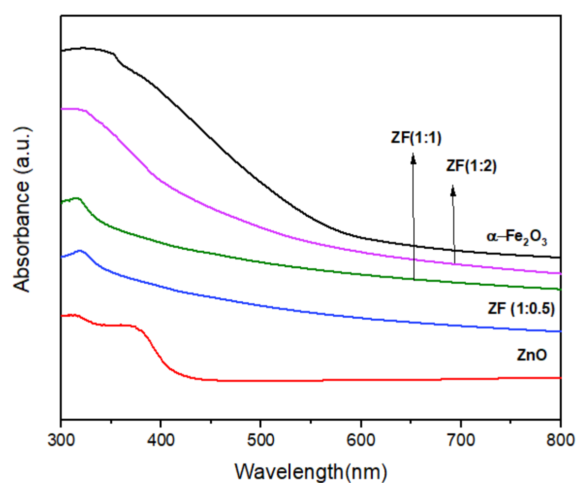
در این K ضریب ثابت است و m با توجه به گاف مستقیم و یا غیرمستقیم به ترتیب مقدارهای ۲ و ۰/۵ دارد. مقدار گاف انرژی مستقیم از برازش خط مماس بر نمودار $(Ah\nu)^2$ نسبت به hv و محل برخورد آن با محور hv بدست می‌آید (شکل ۵). گاف نواری برای نمونه ZnO برابر با ۳/۱eV، برای Fe_2O_3 برابر با ۲/۱eV و برای نانو کامپوزیت های ZF(۱:۰/۵)، ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲) به ترتیب برابر با ۲/۹، ۲/۷ و ۲/۵eV برآورد شدند. از آنجا که ZnO دارای گاف نواری بزرگتری (حدود ۳/۱eV) نسبت به α-Fe_2O_3 (حدود ۲/۱eV) است، چنان که انتظار می رود با تشکیل و افزایش غلظت α-Fe_2O_3 در کامپوزیت، گاف نواری کامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 کاهش می‌یابد. البته بدلیل حضور ZnO در ترکیب، گاف نانوکامپوزیت همچنان از گاف نواری α-Fe_2O_3 بزرگتر است [۲۹،۱۷،۱۵].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]

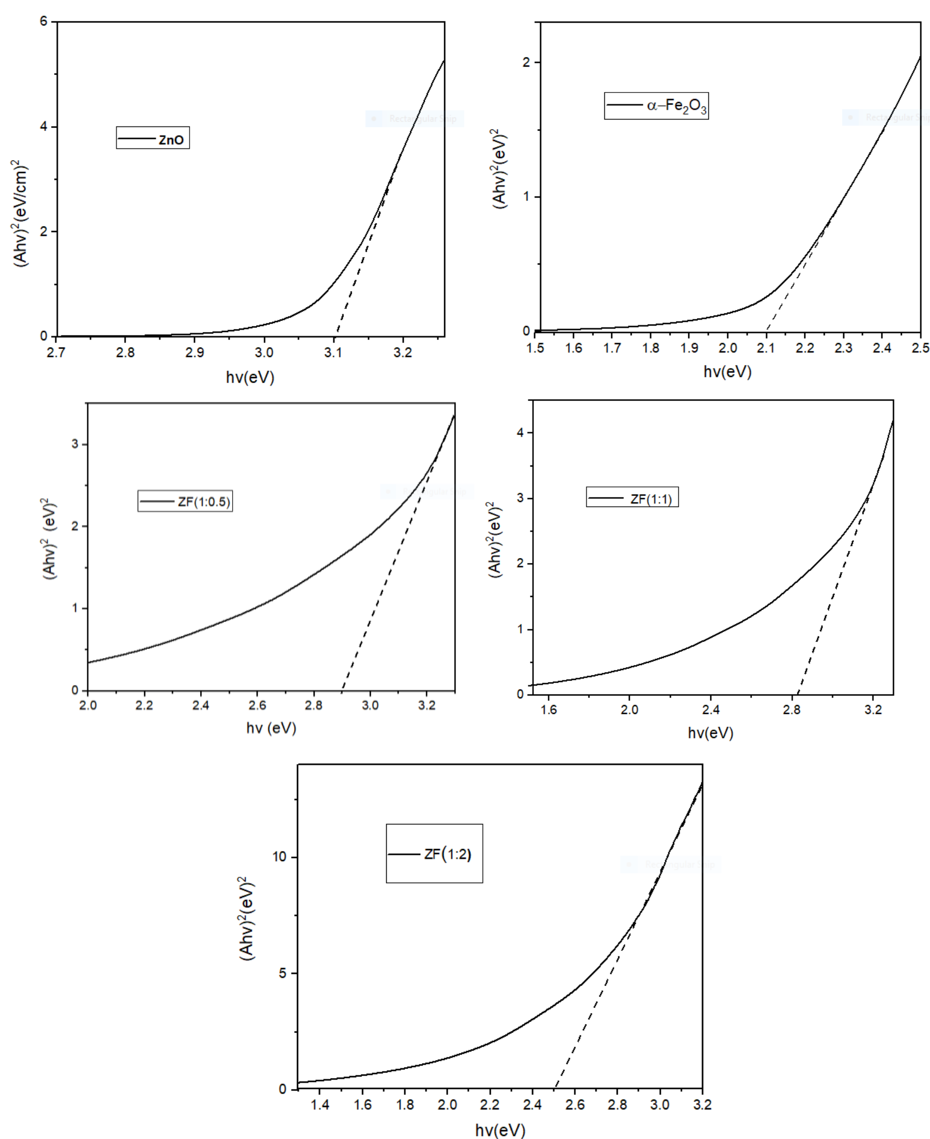


شکل ۳ تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های پودری (الف و ب) ZnO، (پ و ت) (۰/۵: ۱)ZF ، (ث و ج) (۱:۱)ZF، (چ و ح) (۱:۲)ZF، (خ و د) α-Fe_2O_3 در دو مقیاس ۲۰۰nm و ۱μm.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]

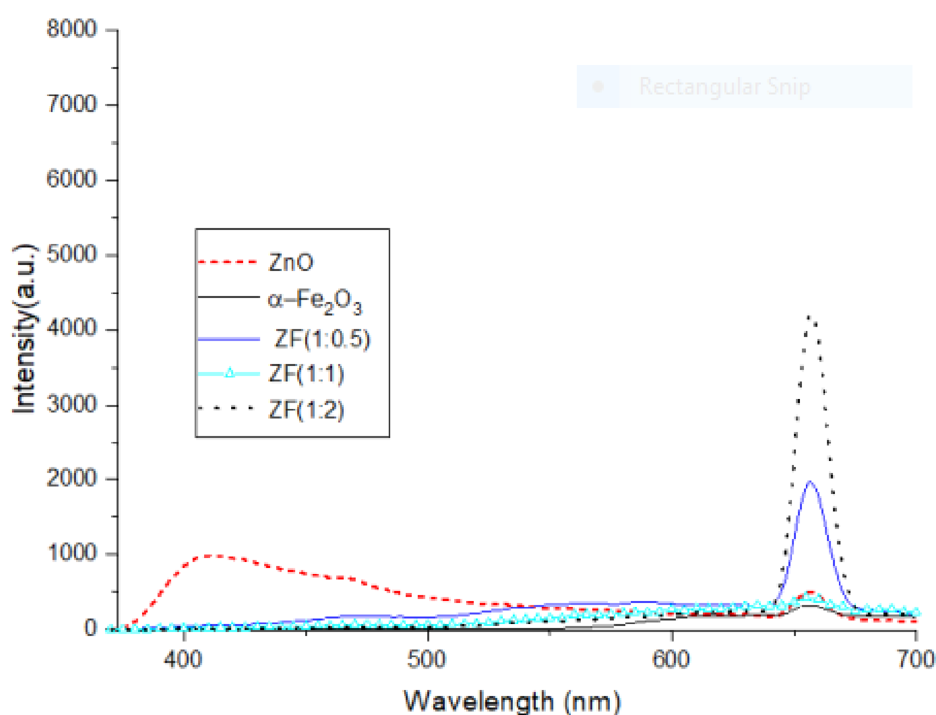


شکل ۴ طیف‌های جذب نمونه‌های ZnO، $\alpha-Fe_2O_3$ و نانوکامپوزیت‌های با درصدهای وزنی مختلف ZnO/Fe_2O_3.



شکل ۵ نمودار $(Ahv)^2$ نسبت به hv برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها.

به‌منظور بررسی بیشتر ویژگی‌های نوری، طیف‌های PL نمونه‌های ZnO، $\alpha-Fe_2O_3$ و همچنین نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 تهیه شده با نسبت‌های وزنی مختلف با طول موج تحریک ۳۳۰ nm در دمای اتاق ثبت شدند (شکل ۶) . در طیف PL نمونه ZnO خالص، یک قله گسیل پهن در گستره فرابنفش (حدود ۴۱۵ nm) و یک قله نیز در ناحیه مرئی (حدود ۶۶۰ nm) دیده می‌شود. قله موجود در ناحیه فرابنفش به گذارهای اکسیتونی بین‌نواری در نزدیکی گاف نواری اکسید روی و قله در ناحیه مرئی به نواقص بلوری در ساختار اکسید روی نسبت داده می‌شوند [۳۰]. افزون بر آن در نمونه Fe_2O_3–α، قله گسیل در طول موج حدود ۶۶۰ nm دیده می‌شود که می‌توان آن را به گذارهای لبه نواری مربوط دانست. این گذارها در طیف‌های نورتابی نمونه‌های نانوبلور $\alpha-Fe_2O_3$ گزارش شده‌اند [۳۱]. از مقایسه طیف‌های نورتابی نانوکامپوزیت‌ها دیده می‌شود که با افزایش مقدار Fe_2O_3، شدت قله‌ها نسبت به‌نمونه اکسید روی خالص (غیرکامپوزیت) در گستره ۵۵۰ nm -۴۵۰ (ناحیه مرئی) کاهش و در گستره ۷۳۰nm -۶۳۰ افزایش یافته است. کاهش شدت قله‌های نورتابی در نمونه‌های کامپوزیتی در گستره ۵۵۰nm -۴۵۰ را می‌توان به‌کاهش گذارهای بین نواری در ساختار ZnO به دلیل حضور نانوبلور $\alpha-Fe_2O_3$ و تشکیل نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 مربوط دانست. با توجه به‌نتایج گزارش شده در جدول ۱، کاهش کرنش شبکه بلوری همراه با کاهش اندازه نانوبلورک-های $\alpha-Fe_2O_3$ در کامپوزیت (۱:۲) ZF را می‌توان علت افزایش قابل توجه قله طیف نورتابی این نمونه در گستره nm ۷۳۰ -۶۳۰ در نظر گرفت. در طیف نورتابی نانوکامپوزیت (۱:۰/۵) ZF نیز شاهد افزایش قابل‌توجه این قله نسبت به‌قله متناظر در نانوکامپوزیت ZF(۱:۱) هستیم. اگرچه در این نانوکامپوزیت، اندازه بلورک‌های $\alpha-Fe_2O_3$ به‌طور قابل توجهی نسبت به‌مقدار متناظر در کامپوزیت‌های دیگر کاهش یافته اما کرنش تراکمی در این نمونه نسبت به‌نانوکامپوزیت‌های دیگر به طور قابل توجهی افزایش داشته است که این می‌تواند علت کاهش قله ناحیه مرئی این نمونه نسبت به‌نمونه (۱:۲) ZF باشد.



شکل ۶ طیف‌های نورتابی نمونه‌های ZnO، $\alpha-Fe_2O_3$ و ZnO/Fe_2O_3 با درصدهای وزنی مختلف. شکل ضمیمه گستره طول موجی ۴۰۰nm- ۶۵۰ برای کامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]

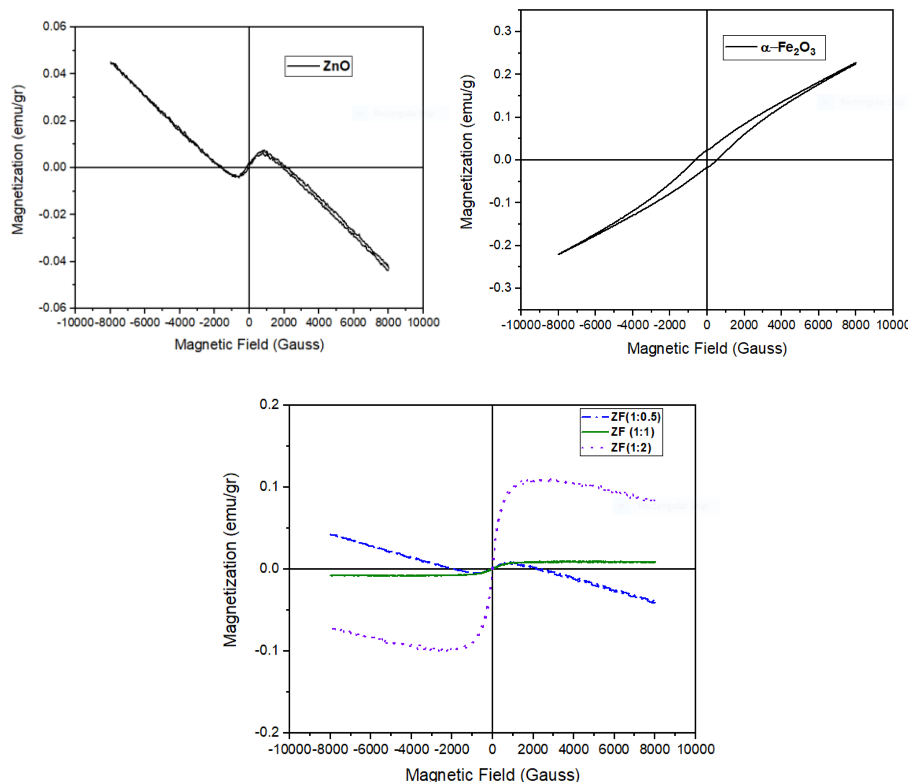
[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.14.9]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.591]

ویژگی‌های مغناطیسی

منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های ZnO، $\alpha\text{–}Fe_2O_3$ و همچنین نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 تهیه شده با درصدهای وزنی مختلف در میدان مغناطیسی اعمالی در گستره ۱۰۰۰۰ تا G ۱۰۰۰۰- در دمای اتاق ثبت شدند (شکل ۷). با توجه به شکل دیده می‌شود که ZnO خالص رفتار مغناطیسی دو مولفه‌ای شامل یک مولفه فرومغناطیسی ضعیف ناشی از وجود تهی‌جاهها و یک مولفه دیامغناطیسی دارد، در حالی که نانوپودر $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ خالص رفتار فرومغناطیسی ضعیف با مغناطش اشباع نشده را در گستره میدان اعمالی نشان می‌دهد که در با گزارش خزامی و همکاران همخوانی دارد [۲۵]. منحنی پسماند نانوکامپوزیت ZF(۱:۰/۵) رفتاری شبیه ZnO خالص و نانوکامپوزیت‌های ZF(۱:۱) و ZF(۱:۲) رفتار فرومغناطیسی نرم را در دمای اتاق نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد که در نمونه نانوکامپوزیت ZF (۱:۰/۵) به دلیل نسبت وزنی کم ترکیب اکسید آهن به اکسید روی، رفتار مغناطیسی اکسید روی غالب است، اما با افزایش غلظت $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ در نانوکامپوزیت‌ها مقدار مغناطش افزایش می‌یابد [۳۲،۸]. مقادیر مغناطش اشباع (M_s)، پسماند مغناطیسی (M_r) و میدان وارندگی (Hc) در جدول ۲ گزارش شده‌اند. با افزایش غلظت $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ در نانوکامپوزیت‌ها، رفتار فرومغناطیسی و در پی آن مقادیر مشخصه‌های مغناطیسی (Ms، Mr و H_C) افزایش می‌یابند. علت این امر این است که در نمونه‌ها، درصد ترکیب مغناطیسی اکسید آهن در حال افزایش است. تغییر میدان وادارندگی نمونه‌ها ممکن است به دلیل تغییر در اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش غلظت اکسید آهن (جدول ۱) باشد. به‌طور کلی، افزایش اندازه نانوذرات $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ باعث افزایش مغناطش در کامپوزیت‌ها و حضور آنها موجب بروز رفتار فرومغناطیسی در کامپوزیت است که این با گزارش‌های دیگر همخوانی دارد [۲۷].

جدول ۲ مقادیر ثابت‌های مغناطیسی به دست آمده از منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های ZF(۱:۱)، ZF(۱:۲) و $\alpha\text{–} Fe_2O_3$

نمونه	M_s (emu/gr)	M_r (emu/gr)	H_c (G)
ZF(۱:۱)	۰/۰۰۸۷	۰/۰۰۱۱	۱۲۶/۰
ZF(۱:۲)	۰/۰۸۴۰	۰/۰۱۲۰	۱۵۰/۰
$\alpha\text{-}Fe_2O_3$	۰/۲۲۰۰	۰/۰۲۴۰	۵۷/۱



شکل ۷ منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های ZnO، $\alpha\text{–}Fe_2O_3$ و نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3.

برداشت

نانوکامپوزیت‌های ZnO/Fe_2O_3 با درصدهای وزنی متفاوت $\alpha-Fe_2O_3$ به روش گرمابی سنتز شدند. الگوهای XRD نمونه‌ها تشکیل ساختار ششگوشی اکسید روی و اکسید آهن را تائید کردند. با افزایش نسبت اکسید آهن، اندازه متوسط بلورک‌های ZnO در نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش و اندزه متوسط بلورک‌های α-Fe_2O_3 افزایش می‌یابد. بررسی تصاویر FESEM نشان داد که نانوذرات کروی Fe_2O_3 بر سطح نانوورقه‌های ZnO قرار گرفته‌اند. طیف‌های جذب نمونه‌ها نشان داد که با افزایش مقدار اکسید آهن، جابه‌جایی قرمز افزایش یافته و جذب نور به سمت ناحیه مرئی گسترش می‌یابد. براساس رابطه تاوک، گاف نواری نمونه‌ها محاسبه شد و نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت Fe_2O_3، گاف نواری نمونه‌های نانوکامپوزیت نسبت به ZnO خالص کاهش می‌یابد. بررسی طیف‌های PL نشان داد که شدت قله‌های ناشی از نقص‌های بلوری در نانوکامپوزیت‌ها با افزایش مقدار Fe_2O_3 کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از کاهش نقص‌های بلوری باشد. بررسی منحنی‌های پسماند مغناطیسی برای نانوکامپوزیت‌ها نشانگر رفتار فرومغناطیسی آن‌هاست که با افزایش مقدار Fe_2O_3، مشخصه‌های پارامترهای مغناطیسی افزایش می‌یابد.

قدردانی

مولف‌ها از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به خاطر حمایت از انجام این پژوهش تشکر می‌نمایند.

مراجع

[1] Theerthagiri J., et al., *"A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications",* Nanotechnology, 30(39), p.392001

[2] Zhang J., et al., *"α-Fe2O3 nanospindles loaded with ZnO nanocrystals: Synthesis and improved gas sensing performance* Crystal Research and Technology,. 49(7) (2014) pp. 452-459.

[3] Rahmah M.I., et al., "*Synthesis and study photocatalytic activity of Fe_2O_3 doped ZnO nanostructure under visible light irradiation*", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 101(15) (2015), pp.2598-2611.

[4] Coleman V.A., et al, *"Basic properties and applications of ZnO. In Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures",* Elsevier Science Ltd (2006) pp.1-20.

[5] Shekofteh-Gohari M., et al., *"Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: a review*", Critical reviews in environmental science and technology, 48(10-12) (2018) pp.806-857.

[6] Sharma D.K., et al. *"A review on ZnO: Fundamental properties and applications",* Elsevier,49 (8), (2022) pp.3028-3035.

[7] Yu-Kuei Hsu et al., *"Novel ZnO/Fe_2O_3 Core–Shell Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting",* ACS Applied Materials & Interfaces 7 (25),pp. (2015) 14157-14162 .

[8] Khezami L.,et al., *"Dependence of phase distribution and magnetic properties of milled and annealed ZnO/Fe_2O_3 nanostructures as efficient adsorbents of heavy metals*", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(10) (2019) pp.9683-9694.

[9] Zhu W., et al., *"Atomic structural evolution during the reduction of α-Fe_2O_3 nanowires",* The Journal of Physical Chemistry C, 120(27), (2016) pp.14854-14862.

[10] Seabra A.B., et al., *"Antimicrobial applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Perspectives and challenges. In Nanostructures for Antimicrobial Therapy*", Elsevier, pp. 531-550 (2017).

[11] Dimopoulos T., *"All-oxide solar cells",* The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells (2018) pp.439-480.

[12] Taghizadeh S.M., et al. *"New Perspectives on Iron-Based Nanostructures*", Processes, 8(9), (2020) p.1128.

[13] Li L., et al., *"The influence of the hydrothermal temperature and time on morphology and photoelectrochemical response of α-Fe_2O_3 photoanode*", Journal of Alloys and Compounds, 696, (2017) pp.980-987.

[14] Shekofteh-Gohari et al. *"Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: a review*", Critical reviews in environmental science and technology, 48(10-12) (2018) pp.806-857.

[15] da Trindade L.G., et al. *"Preparation and characterization of hematite nanoparticles-decorated zinc oxide particles (ZnO/Fe_2O_3) as photoelectrodes for solar cell applications*", J Mater Sci 55, (2018) pp. 2923–2936.

[16] Sett A., Dey et al. *"ZnO/gamma -Fe_2O_3 Heterostructure Toward High-Performance*

Acetone Sensing", IEEE Sensors Journal, 19(19), (2019) pp.8576-8582.

[17] Dhiman P., et al. *"Rapid visible and solar photocatalytic Cr (VI) reduction and electrochemical sensing of dopamine using solution combustion synthesized ZnO–Fe2O3 nano heterojunctions: mechanism elucidation*", Ceramics International,. 46(8), (2020) pp. 12255-12268.

[18] Bu X., et al. *"Facile synthesis of flower-like ZnO@ Fe_2O_3 hierarchical nanostructures with enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate*", Materials Letters, 219 (2018) pp.33-36.

[19] Yu Liu , et al., *"γ-A magnetically separable photocatalyst based on nest-like Fe2O3/ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity"*, Nanoscale,4, 183-187.

[20] Rahmah M.I., et al. *"Synthesis and study photocatalytic activity of Fe_2O_3-doped ZnO nanostructure under visible light irradiation*", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 101(15), (2021) pp.2598-2611.

[21] Achouri F., et al. *"Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe_2O_3 heterostructures*", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75(10) (2014) pp.1081-1087.

[22] Ordon K., *"Functionalized semiconducting oxides based on bismuth vanadate with anchored organic dye molecules for photoactive applications* (Doctoral dissertation, Le Mans) (2018).

[23] Zaman F.U., et al. *"MOFs Derived Hetero-ZnO/Fe_2O_3 Nanoflowers with Enhanced Photocatalytic Performance towards Efficient Degradation of Organic Dyes*", Nanomaterials (Basel, Switzerland), 11(12) (2021).

[24] Yang Y., et al. *"The study on degradation and separation of RhB under UV light by magnetically ZnO/Fe_2O_3 nanoparticles*. physica status solidi (a), 215(23) (2018) pp.1800416.

[25] Khezami L., et al. *"Dependence of phase distribution and magnetic properties of milled and annealed ZnO/Fe 2O3 nanostructures as efficient adsorbents of heavy metals*", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(10) (2019) pp.9683-9694.

[26] Van Duy et al., *"Facile Hydrothermal Synthesis of Two-Dimensional Porous ZnO Nanosheets for Highly Sensitive Ethanol Sensor*", Journal of Nanomaterials (2019).

[27] Noruozi A. et al. *"Preparation, characterization, and investigation of the catalytic property of α-Fe_2O_3-ZnO nanoparticles in the photodegradation and mineralization of methylene blue*", Chemical Physics Letters, 752 (2020) pp.137587.

[28] Mirzaie R.A., et al *"Effect of α-Fe_2O_3 addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures*", Materials Chemistry and Physics, 133(1) (2012) pp.311-316.

[29] Yadav R.S., et al., *"Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of $ZnFe_2O_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method*", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 110 (2017) pp.87-99.

[30] Sett A., et al. *"ZnO/gamma-Fe_2O_3 Heterostructure Toward High-Performance Acetone Sensing*", IEEE Sensors Journal, 19(19), (2019) pp.8576-8582.

[31] Shaohua Shen et al. *"Surface Tuning for Promoted Charge Transfer in Hematite Nanorod Arrays as Water-Splitting Photoanodes. Nano Res*", 5(5) (2012) pp. 327–336.

[32] Długosz O., et al *"Synthesis of Fe_3O_4/ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of anionic and cationic dyes*", International Journal of Environmental Science and Technology, 18(3) (2021) pp.561-574.